(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-42840 (P2003-42840A)

(43)公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

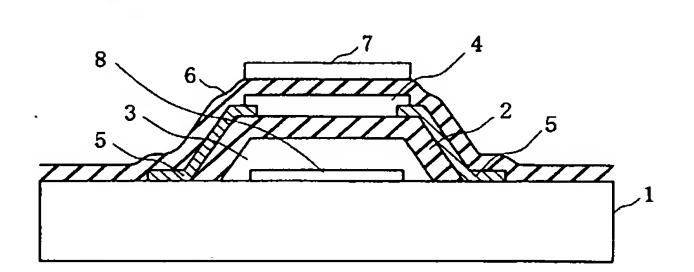
(51) Int.Cl.7	識別記号	F I	テーマコート*(参考)
G 0 1 J 1/02		G 0 1 J 1/02	C 2G065
C01G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 2G066
G01J 5/02		G01J 5/02	C 4G048
H01C 7/04		H01C 7/04	4 M 1 1 8
H01L 27/14		H01L 37/00	5 E 0 3 4
	審査請求	未請求 請求項の数9 〇L	(全 6 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顏2001-235128(P2001-235128)	(71)出顧人 000004237	
		日本電気株式	C 会社
(22)出願日	平成13年8月2日(2001.8.2) 東京都港区芝五丁目7番1号		五丁目7番1号
		(72)発明者 吉武 務	
		東京都港区之	五丁目7番1号 日本電気株
		式会社内	
		(72)発明者 今井 英人	
		東京都港区之	五丁目7番1号 日本電気株
		式会社内	
		(74)代理人 100064621	
		弁理士 山川	政樹
·			
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポロメータ用酸化物薄膜とその製造方法及び赤外線センサ

(57)【要約】

【課題】 電気抵抗の温度係数を大きくする。

【解決手段】 ボロメータ用抵抗体材料に、YBaCo2O5.5+x(-0.5<x<0.05)で示されるコバルト系酸化物からなる薄膜を用いる。コバルト系酸化物薄膜を用いたマイクロブリッジ構造を有する赤外線センサを提供する。



2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 赤外線入射に伴う温度変化に対応して抵抗値が変化するボロメータ用酸化物薄膜であって、

1

YBaCo₂O_{5.5+x} (-0.5 < x < 0.05) で示されるコバルト系酸化物からなることを特徴とするボロメータ用酸化物薄膜。

【請求項2】 請求項1記載のボロメータ用酸化物薄膜において、

前記コバルト系酸化物におけるY元素の少なくとも一部が、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Hoのうち少なくとも一種類の元素又は化合物で置換されることを特徴とするボロメータ用酸化物薄膜。

【請求項3】 請求項1又は2記載のボロメータ用酸化物薄膜において、

前記コバルト系酸化物におけるBa元素の少なくとも一部が、Sr、Caのうち少なくとも一種類の元素又は化合物で置換されることを特徴とするボロメータ用酸化物薄膜。

【請求項4】 請求項1-3の何れかに記載のボロメータ用酸化物薄膜において、

前記コバルト系酸化物は絶縁性基板の上に形成され、この絶縁性基板はペロブスカイト型酸化物単結晶薄膜からなることを特徴とするのボロメータ用酸化物薄膜。

【請求項5】 請求項1-3の何れかに記載のボロメータ用酸化物薄膜をゾルゲル法により絶縁性基板上に形成することを特徴とするボロメータ用酸化物薄膜の製造方法。

【請求項6】 請求項1-3の何れかに記載のボロメータ用酸化物薄膜を物理的成膜法により絶縁性基板上に形成することを特徴とするボロメータ用酸化物薄膜の製造方法。

【請求項7】 金属有機化合物を溶媒に溶解させた溶液を絶縁性基板上に塗布し、乾燥後の前記溶液にレーザー光を照射して結晶化させることにより、請求項1-3の何れかに記載のボロメータ用酸化物薄膜を形成することを特徴とするボロメータ用酸化物薄膜の製造方法。

【請求項8】 請求項1-4の何れかに記載のボロメータ用酸化物薄膜をボロメータ用抵抗体として用いることを特徴とする赤外線センサ。

【請求項9】 請求項8記載の赤外線センサにおいて、 前記ボロメータ用酸化物薄膜を半導体基板から熱的に分 離したマイクロブリッジ構造を有することを特徴とする 赤外線センサ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ボロメータ用酸化物薄膜に係り、特に電気抵抗の温度係数を大きくすることができるボロメータ用酸化物薄膜とその製造方法、ボロメータ用酸化物薄膜を用いた非冷却型の赤外線センサに関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来より、入射赤外線を受光部で吸収し て温度変化を引き起こさせ、温度変化によって発生する 電気抵抗値の変化を検知することによって入射赤外線の 放射強度を検出するボロメータ式の非冷却型赤外線セン サが知られている。ボロメータは、基板材料から熱的に 隔絶された金属あるいは半導体薄膜の電気抵抗の温度変 化を利用するものである。このボロメータ用材料に要求 される特性としては、電気抵抗の温度係数(以下、TC Rとする)および電気抵抗値などがある。一般にボロメ ータ用材料の電気抵抗値が大きくなると、ジョンソンノ イズが大きくなるため好ましくない。一方、電気抵抗値 が小さくなると、ボロメータ以外の配線抵抗とボロメー タ用材料の電気抵抗値との差が小さくなるためにやはり 好ましくない。このため、ボロメータ用材料の電気抵抗 値は室温において5~100kΩ程度であることが望ま しい。いいかえるとボロメータ用抵抗体薄膜の厚さを5 0~1000nmとすると、ボロメータ用材料に求めら れる電気抵抗率は 0.025~10Ωcm程度が望まし *20* いといえる。

【0003】次に、赤外線センサの温度分解能(以下、NETDとする)は、ボロメータ用材料のTCRの絶対値に反比例する。したがって、TCRの絶対値の大きいボロメータ用材料を用いることによってNETDの小さい赤外線センサを得ることができる。一般にニッケル鉄合金等の合金薄膜はTCRが0.5%/K程度と小さいため、高感度の赤外線センサ用ボロメータ材料としては好ましくない。一方、例えば特開平11-271145号公報にみられるように、酸化バナジウム薄膜はTCRが2%/K程度と比較的大きいため、ボロメータ用材料として利用されている。そして、特開2000-143243号公報にみられるようにバナジウムVの一部をマンガンMn等他の元素で置換する試みも行われており、TCRの絶対値を4%/K程度まで向上できることが報告されている。

【0004】また、例えば特開2000-95522号公報にみられるように、La1-xSrxMnO3等のペロブスカイト型Mn酸化物が磁気的性質の変化に伴って高温の髙抵抗半導体状態から低温の低抵抗金属状態に相転40 移するユニークな特性を利用することも検討されている。この相転移が起こる温度は、例えばSr組成xを調整することによって室温付近に設定することができる。そして、この相転移に伴い大きな電気抵抗の変化がおこるので、大きなTCRを得ることができる。実際に、この材料では5%/K以上、中には10%/K程度の高いTCRが得られることが報告されており、赤外線センサへの応用が期待されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】前記のごとく酸化バナ 50 ジウム系薄膜では、元素置換等の改良を行うことによ 3

り、2-4%/K程度のTCRを得ることができる。また、ペロブスカイト型Mn酸化物の相転移を利用すれば、5-10%/K程度の比較的大きなTCRが得られる。したがって、従来の非冷却型赤外線センサでは、これらの材料をボロメータ用抵抗体薄膜に利用することが検討されてきた。しかしながら、今後赤外線センサをらに高感度化及び多画素化していくためには、よりTCRの大きなボロメータ用材料の開発が必要とされている。本発明は、このような状況に鑑みてなされたもので、電気抵抗の温度係数を大きくすることができるボロメータ用酸化物薄膜とその製造方法及び赤外線センサを提供することを目的とする。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明のボロメータ用酸 化物薄膜は、YBaCo2O5.5+x (-0.5<x<0. 05)で示されるコバルト系酸化物からなるものであ る。また、本発明のボロメータ用酸化物薄膜の1構成例 は、前記コバルト系酸化物におけるY元素の少なくとも 一部が、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、 Hoのうち少なくとも一種類の元素又は化合物で置換さ れるものである。また、本発明のボロメータ用酸化物薄 膜の1構成例は、前記コバルト系酸化物におけるBa元 素の少なくとも一部が、Sr、Caのうち少なくとも一 種類の元素又は化合物で置換されるものである。また、 本発明のボロメータ用酸化物薄膜の1構成例において、 前記コバルト系酸化物は絶縁性基板の上に形成され、こ の絶縁性基板はペロブスカイト型酸化物単結晶薄膜から なるものである。ペロブスカイト型酸化物単結晶薄膜と しては、SrTiO3、LaAlO3、NdGaO3な どがある。

【0007】本発明のボロメータ用酸化物薄膜の製造方法は、前記ボロメータ用酸化物薄膜をゾルゲル法により 絶縁性基板上に形成するものである。また、本発明のボロメータ用酸化物薄膜の製造方法は、前記ボロメータ用酸化物薄膜を物理的成膜法により絶縁性基板上に形成するものである。物理的成膜法としては、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などがある。また、本発明のボロメータ用酸化物薄膜の製造方法は、金属有機化合物を溶媒に溶解させた溶液を絶縁性基板上に塗布し、乾燥後の前記溶液にレーザー光を照射して結晶化させる 40 ことにより、前記ボロメータ用酸化物薄膜を形成するものである。

【0008】本発明の赤外線センサは、前記ボロメータ 用酸化物薄膜をボロメータ用抵抗体(4)として用いる ものである。また、本発明の赤外線センサは、前記ボロ メータ用酸化物薄膜を半導体基板(1)から熱的に分離 したマイクロブリッジ構造を有するものである。

[0009]

【発明の実施の形態】 [第1の実施の形態] 以下、本発 を堆積することにより、目的とする結晶構造を明の第1の実施の形態について詳細に説明する。本実施 50 バルト系酸化物薄膜を作製することができる。

の形態では、赤外線の入射光を吸収することにより温度を変え、その温度変化により電気抵抗値が変化して、入射した赤外線の強度の信号を読み出す方式のボロメータ方式非冷却赤外線センサにおいて、温度変化により電気抵抗値を変えるボロメータ用薄膜材料に、YBaCo2O5.5+x(-0.5<x<0.05)で示されるコバルト系酸化物を用いる。

【0010】このコバルト系酸化物薄膜は、室温付近で 高温側の低抵抗状態から低温の高抵抗状態に転移する。 そして、この転移に伴って、電気抵抗率は高温側では数 $m\Omega$ c m程度であるのに対して、低温側では $100m\Omega$ c m程度まで二桁程度も大きく変化する。このため、こ の転移点付近で大きなTCRを得ることができる。この 低抵抗状態から高抵抗状態への転移が起こる温度は、酸 素濃度xや希土類金属Pr(プラセオジム)、Nd(ネ オジム)、Sm(サマリウム)、Eu(ユウロピウ ム)、G d (ガドリニウム)、T b (テルビウム)、D y(ジスプロシウム)、Ho(ホルミウム)、及びアル カリ土類金属Sr(ストロンチウム)、Ca(カルシウ ム)の添加量や組み合わせを変えることによって目的と する値に調整することができる。例えば、YBaCo2 $O_{5.5+x}$ (-0.5< x < 0.05) において、x を 0 近辺にすると290K付近に設定することができる。

【0011】上記コバルト系酸化物をゾルゲル法で薄膜化する場合には、例えば成分金属のオクタン系コート剤などを所望の比率で十分均一に混合させた後、スピンコーターを用いて絶縁体基板上に回転塗布する。絶縁体基板には、格子定数及び熱膨張率が上記コバルト系酸化物に近く、エピタキシャル成長可能なSrTiO3、LaAlO3、NdGaO3などのペロブスカイト型酸化物単結晶薄膜を用いることが好ましい。

【0012】混合液塗布後の基板を、混合液中の溶媒を除去するために150℃で30分間程度乾燥させた後、500℃程度で30分仮焼する。この回転塗布、乾燥及び仮焼の工程を、目的とする膜厚が得られるまで繰り返す。最後に700-900℃での高温でアニールして薄膜を作製する。なお、通常、上記のSrTiO3などのペロブスカイト型酸化物単結晶薄膜はSiウエハー上に形成されている。

【0013】また、上記コバルト系酸化物薄膜をスパッタリング法、レーザーアブレーション法などの物理的成膜方法により作製する場合には、上記コバルト系酸化物の焼結体ターゲット等を用いて、このターゲットの成分をスパッタリング、又はレーザーによってアブレーションすることによって蒸発させる。そして、基板となるSrTiO3などのペロブスカイト型酸化物単結晶薄膜を700℃程度に加熱した後、10⁻³-10⁻¹Torr程度の酸素分圧雰囲気に制御して、その基板上に蒸着成分を堆積することにより、目的とする結晶構造を有するコバルト系酸化物薄膜を作製することができる。

【0014】さらにまた、金属有機化合物を溶媒に溶解させて溶液状とし、これを絶縁性基板上に塗布、乾燥させた後に、波長400nm以下のレーザー光を照射して分解し、生成した酸化物を結晶化させることによっても目的とする結晶構造を有するコバルト系酸化物薄膜を作製することができる。この場合には、レーザー光照射による光分解反応の効果によって、500℃以下の低温で薄膜を作製できるという特徴がある。

【0015】以上のようなコバルト系酸化物薄膜をボロメータ用抵抗体材料として用いた赤外線センサの構造の 10 一例を図1に示す。この赤外線センサはマイクロブリッジ構造を有している。すなわち、ボロメータ構造を、シリコン基板から空隙によって熱的に分離したダイアフラム構造とし、窒化シリコン等の梁で支える構造としている。

【0016】図1において、1はシリコン(Si)等からなる基板、2は酸化シリコンとSrTiO3 などのペロブスカイト型酸化物単結晶薄膜との二層構造からなるブリッジ構造体、3は空隙、4はボロメータ用抵抗体、5は配線、6は保護膜、7は赤外線吸収膜、8は赤外線 20 反射膜である。

【0017】図1のように、一般的にボロメータ型の赤外線センサは、基板1からボロメータ用抵抗体4が空隙3によって隔離されたマイクロブリッジ構造を有している。このため、ボロメータ用抵抗体4を基板1から熱的に分離させることができる。本実施の形態では、このボロメータ用抵抗体4の材料として上記コバルト系酸化物薄膜を用いる。

【0018】図1の構造をとることによって、赤外線がセルに入射すると、まず赤外吸収膜7で一部が吸収さ 30れ、透過した赤外線も赤外線反射膜8で反射され、結果として入射した赤外線は赤外線吸収膜7に完全に吸収されることになる。吸収された赤外線は熱となりダイアフラムを加熱してボロメータ用抵抗体4の電気抵抗を変化させる。そして、ボロメータ用抵抗体4と基板1中に形成された図示しない読み出し回路は、ボロメータ用抵抗体4の両端からブリッジ構造体2の支持脚を伝って基板1まで配設された配線5を介して接続される。これにより、ボロメータ用抵抗体4の電気抵抗の変化が入射赤外線の強度を表す信号として読み出し回路によって検出さ 40れる。

【0019】[第2の実施の形態]以下、本発明の第2の実施の形態について詳細に説明する。本実施の形態は第1の実施の形態のコバルト系酸化物薄膜をより具体的に説明するものである。本実施の形態では、コバルト系酸化物薄膜をゾルゲル溶液を用いて作製した。まず、Y、Ba、Coのオクタン系コート剤を所望の比率で均一に混合した混合液をスピンコーターを用いて絶縁体基板上に塗布する。絶縁体基板にはSi基板上に形成したSrTiO3単結晶薄膜を用いた。スピンコーターの条 50

件としては、混合液を絶縁体基板上に塗布後、2000 rpmで30秒間回転させた。

【0020】混合液塗布後の絶縁体基板を、混合液中の溶媒を除去するために150℃で30分間程度乾燥させた後、さらに有機成分を除去するため500℃程度で30分仮焼した。この回転塗布、乾燥及び仮焼の工程を3回繰り返すことによって、300nm程度の膜厚が得られた。次に、800℃で空気中でアニールすることによって、目的とするコバルト系酸化物薄膜を作製した。

【0021】作製したコバルト系酸化物薄膜の構造をX線回折法によって評価したところ、c軸が基板面に垂直に配向したコバルト系酸化物になっていることが確認できた。さらに、基板面内の構造も評価した結果、薄膜のa軸、b軸は基板の方位とそろって成長しており、エピタキシャル成長していることがわかった。薄膜の磁気特性をSQUID(Superconducting Quantum Interference Device)という磁気センサによって測定したところ、290K付近で高温側の常磁性状態から低温側の強磁性状態に転移を示した。

【0022】また、薄膜の電気抵抗の温度変化を四端子法によって高温側から温度を下げながら測定したところ、295K付近で電気抵抗が2桁程度急速に増加して、低抵抗状態から高抵抗状態への転移が起こるのが確認された。この転移に伴って15%/K程度の大きなTCRが得られた。この値は従来のバナジウム系薄膜での2~4%/K程度、及び、ペロブスカイト型Mn系薄膜での5~10%/K程度のTCRと比較して非常に大きな値である。また、この295K付近での電気抵抗率も高温側で3m Ω cm程度、低温側で100m Ω cm程度であり、ボロメータ用材料に必要とされる電気抵抗率の範囲に入っている。このように本実施の形態によれば、TCRの大きなコバルト系酸化物薄膜を提供できるので、ボロメータ用抵抗材料として非常に有利であることが分かる。

【0023】 [第3の実施の形態] 以下、本発明の第3の実施の形態について詳細に説明する。本実施の形態では、コバルト系酸化物薄膜をレーザー蒸着法によって作製した。まず、上記コバルト系酸化物のYにPrを1%ドープした焼結体ターゲット等をレーザー蒸着チャンバーにセットする。基板にはSi基板上に形成したLaA103 単結晶薄膜を用いた。チャンバーを真空排気後、基板温度を700℃程度に加熱し、10⁻³−10⁻¹Torr程度の酸素分圧中になるまで酸素ガスを導入した。次に、波長248nmのKrFエキシマレーザーを焼結体ターゲットに照射することによってターゲット成分を蒸発させた。その結果、上記LaA103 単結晶薄膜上に目的とするコバルト系酸化物薄膜が成長した。薄膜の膜厚は250nmとした。

【 0 0 2 4 】作製したコバルト系酸化物薄膜の構造を X 50 線回折法によって評価したところ、第 2 の実施の形態の

7

場合と同様にc軸が基板面に垂直に配向し、かつ、基板面内の方位もそろったエピタキシャル成長したコバルト系酸化物薄膜になっていることが確認できた。また、薄膜の電気抵抗の温度変化を四端子法によって高温側から温度を下げながら測定したところ、300K付近で電気抵抗が2桁程度急速に増加して、低抵抗状態から高抵抗状態への転移が起こった。この転移に伴って18%/K程度の大きなTCRが得られた。なお、成膜手法としては上記のレーザー蒸着法のほかにスパッタリング法等他の方法を用いてもさしつかえない。

【0025】[第4の実施の形態]以下、本発明の第4の実施の形態について詳細に説明する。本実施の形態は第1の実施の形態の赤外線センサをより具体的に説明するものである。本実施の形態では、読み出し回路(不図示)が形成された基板1上にWSi等の赤外で反射率が高い金属をスパッタ法で成膜して、赤外線反射膜8とした。

【0026】この赤外線反射膜8上に多結晶シリコン膜等からなる犠牲層を空隙3の位置に形成した。この犠牲層上にSiNやSiO2からなる絶縁膜をプラズマCVD法で成膜し、さらに、この絶縁膜上にSrTiO3薄膜を積層してブリッジ構造体2を形成した。次に、熱伝導率の小さい金属、例えばTi等をブリッジ構造体2上にスパッタ法で形成し、露光、現像及びエッチング工程によりTiを加工して配線5を形成した。

【0027】次に、ナフテン酸 Y 溶液、ナフテン酸 B a 溶液、ナフテン酸 C o 溶液の各金属有機化合物溶液を、 Y、B a、C o の比率が 1:1:2 になるようにトルエンに溶解させた溶液を準備した。この溶液をブリッジ構造体 2 上にスピンコートした後、200 で 10 分間乾 30 燥させた。続いて、ボロメータ用抵抗体 4 のパターン部分のみ波長 400 n m以下のレーザー光が透過する形状のマスクをブリッジ構造体 2 上に形成した。ブリッジ構造体 2 に塗布した溶液に、10 m J / c m 2 、50 H z の A r F エキシマレーザー光を 400 での大気中で 30 秒間照射し、さらに 50 m J / c m 2 、10 H z の A r F z トンマレーザー光を 10 の z の z の z として、このようなレーザー照射を z 回繰り返した。そして、このようなレーザー照射を z 回繰り返した。

【0028】これにより、レーザー光が照射された溶液 40 はコバルト系酸化物に結晶化し、レーザー光の未照射部分は何も変化が起こらずに金属有機化合物のままの状態で残る。レーザー光の照射後、有機溶剤で洗浄すると、未照射部分は溶解して選択的に除去され、ボロメータ用抵抗体4の部分のみにコバルト系酸化物薄膜が残る。次に、このようにして形成したボロメータ用抵抗体4の上にSiNやSiO2 からなる絶縁膜をプラズマCVD法で成膜して保護膜6を形成した。この保護膜6上に反応性スパッタ法などによりTTN等からなる赤外吸収膜7を形成した。赤外吸収膜7の形成後、ヒドラジン等によ 50

り犠牲層をウエットエッチングして空隙3を形成した。 以上の方法により、基板1から熱的に分離した構造のダ イアフラムを作製した。

【0029】作製したセルが赤外線センサとして作動する原理は以下のとおりである。赤外線がセルに入射すると、まず赤外吸収膜7で一部が吸収され、透過した赤外線も赤外線反射膜8で反射され、結果として入射した赤外線は赤外線吸収膜7に完全に吸収されることになる。吸収された赤外線は熱となりダイアフラムを加熱してボロメータ用抵抗体4の電気抵抗を変化させる。このようにして作製した赤外線センサの温度分解能NETDは、従来の酸化バナジウム系薄膜をボロメータ用抵抗体4に用いた赤外線センサと比較して1/4以下に下げることができた。

【0030】従来の酸化バナジウム系薄膜等をボロメータ用抵抗体4に用いた場合、セル面積を小さくすると、NETDが大きくなる、すなわち、赤外線センサの温度分解能が悪くなる。これに対して、本発明のようにボロメータ用抵抗体4にコバルト系酸化物薄膜を用いると、7CRが非常に大きいので、NETDを従来レベル以下に保つことができる。このため、赤外線センサの多画素化にも対応することができる。なお、本発明が上記各実施の形態に限定されず、本発明の技術思想の範囲内において、各実施の形態は適宜変更され得ることは明らかである。

【0031】例えば、YBaCo2O5.5+x(-0.5< x < 0.05)のコバルト系酸化物におけるY(イットリウム)元素の少なくとも一部を、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Hoのうち少なくとも一種類の元素又は化合物で置換してもよい。また、YBaCo2O5.5+x(-0.5 < x < 0.05)のコバルト系酸化物におけるBa(バリウム)元素の少なくとも一部を、Sr、Caのうち少なくとも一種類の元素又は化合物で置換してもよい。

[0032]

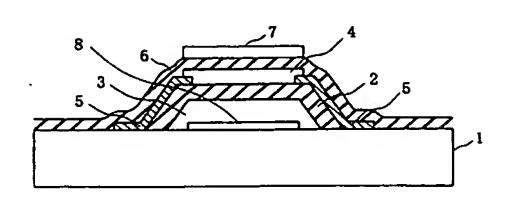
【発明の効果】本発明によれば、コバルト系酸化物を用いることにより、ボロメータ用酸化物薄膜の電気抵抗の温度係数を大きくすることができる。したがって、本発明のボロメータ用酸化物薄膜をボロメータ用抵抗体として使用すれば、温度分解能の優れた、高感度の非冷却型赤外線センサを実現することができる。その結果、赤外線センサの多画素化にも対応することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施の形態においてコバルト 系酸化物薄膜をボロメータ用抵抗体に用いた赤外線セン サの一例を示す断面図である。

【符号の説明】

1…基板、2…ブリッジ構造体、3…空隙、4…ボロメータ用抵抗体、5…配線、6…保護膜、7…赤外線吸収 0 膜、8…赤外線反射膜。 [図1]



フロントページの続き

HO1L 37/00

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I H O 1 L 27/14 テーマコード(参考)

K

Fターム(参考) 2G065 AB02 BA12 CA13 DA20

2G066 BA09 BA55 BB09 CA01

4G048 AA05 AB02 AB04 AC08 AD02

AD08

4M118 AA01 AB10 BA05 BA30 CA14

CB13 EA01 FC18 GA10

5E034 BA09 BB08 BC04 DA07